

Über Quecksilber(II)-imino-halogenide,
 $[\text{Hg}_3(\text{NR})_2]\text{X}$, HgX_3

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

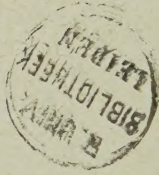
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

GÜNTHER WEISS
aus Traunstein/Obb.

1956





Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

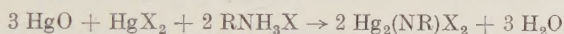
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1956
Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider
Berichterstatter: Universitätsprof. Dr. A. Meuwesen
Berichterstatter: Universitätsprof. Dr. G. Hesse

Über Quecksilber(II)-imino-halogenide, [Hg₃(NR)₂]₂X, HgX₃*)

VON ALWIN MEUWSEN und GÜNTHER WEISS¹⁾

Inhaltsübersicht

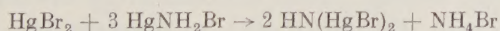
Nach der schon von GUTSCHE²⁾ benutzten Umsetzung



wurden eine Reihe von Quecksilber(II)-imino-Verbindungen gewonnen, in denen X = Cl oder Br und R = H, C₂H₅, OC₂H₅, C₆H₅ und CO · NH₂ ist. Das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber Wasser und wäßrigen Lösungen von Ammoniak bzw. Ammoniumsalz wurde geprüft. Schließlich wurde die Reaktionsfolge, die zur angeführten Summengleichung führt, geklärt.

Für die Chemie des Quecksilbers sind die Hg—N-Verbindungen charakteristisch, wie sie in Gestalt der längst bekannten beiden Präzipitate Hg(NH₃)₂Cl₂ und HgNH₂Cl, ferner den Salzen der Base von MILLON wie Hg₂NCl, H₂O schon von jeher eine Sonderstellung einnahmen. Ihre Konstitution konnte jedoch erst in letzter Zeit durch röntgenographische Untersuchungen³⁾ als durch Hg substituierte NH₄-Salze geklärt werden.

Zu diesen Hg—N-Verbindungen tritt noch als Einzelgänger HN(HgBr)₂, das erstmals 1910 von WIDMAN⁴⁾ nach



als lichtempfindliche Verbindung gewonnen und 1952 von RÜDORFF und BRODERSEN aus gesättigter HgBr₂- und 0,1 n NH₃-Lösung, die

*) Herrn Prof. MARTIN LINHARD zum 60. Geburtstage am 17. Februar 1957 gewidmet.

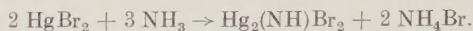
1) Dissertation G. WEISS, Erlangen 1956.

2) Dissertation H. GUTSCHE, Erlangen 1954.

3) C. H. MACGILLAVRY u. J. M. BIJVOET, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A **94**, 240 (1936); W. N. LIPSCOMB, Acta crystallogr. [London] **4**, 156 u. 266 (1951); W. RÜDORFF u. K. BRODERSEN, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 145 (1952); W. RÜDORFF u. K. BRODERSEN, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 323 (1953).

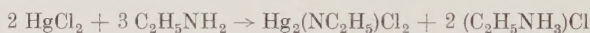
4) R. WIDMAN, Z. anorg. Chem. **68**, 20 (1910).

0,02 n an NH_4Br war, erhalten worden ist:

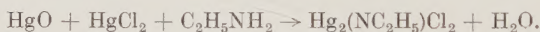


Die von ihnen auf röntgenographischem Wege durchgeführte Strukturuntersuchung zeigte, daß hier Hg-Atome und NH-Gruppen ein gewelltes Sechsecknetz bilden, wobei die NH-Gruppen die Ecken besetzen und die Hg-Atome auf den Sechseckkanten liegen. Jedes Hg-Atom ist an zwei NH-Gruppen gebunden und jede NH-Gruppe ist von 3 Hg-Atomen umgeben. In den Sechseckmitten befindet sich je ein Br^- , zwischen den einzelnen Sechseckebenen sind HgBr_3 -Gruppen eingebaut. Das Ergebnis dieser Untersuchung⁵⁾ führte beim Quecksilber(II)-imino-bromid zur Formel $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]\text{Br}$, HgBr_3 .

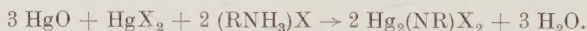
Bereits 1954 wurde von GUTSCHE⁶⁾ eine analoge Chlorverbindung mit Äthylimino-Gruppen erhalten:



oder



Es gelang ihm auch das nicht substituierte Hg(II)-imino-chlorid zu gewinnen und zwar auf einem Wege, der wie im Versuchsteil beschrieben, zur Darstellung einer ganzen Reihe analoger Verbindungen beschritten werden kann:



Hiernach wurden die entsprechenden Verbindungen mit $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br , mit $\text{R} = \text{H}$, C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ und C_6H_5 erhalten.

Es sind dies durchweg fein verteilte, farblose oder grünlich- bis tiefgelbe Pulver, die unlöslich in organischen Solventien sind, von heißer 2 n HCl leicht gelöst werden. Auch KJ oder KCN bewirken glatte Auflösung. Erhitzt man $\text{Hg}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$, so entsteht bei 180–200° und etwa 15 Torr ein aus fast reinem Hg_2Cl_2 bestehendes Sublimat. Die Äthoxyl-Verbindungen zersetzen sich bei 150° an der Luft unter schwachem Aufflammen, wobei wiederum Hg_2X_2 zurückbleibt. — Die Lichtempfindlichkeit der Hg(II)-imino-verbindungen ist bei den Bromiden größer als bei den entsprechenden Chloriden; sie ist besonders beim zitronengelben $\text{Hg}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Br}_2$ ausgeprägt, das im Sonnenlicht schon nach wenigen Minuten graubraun wird. Dabei ändert das hellgelbe $\text{Hg}_2(\text{NOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ seine Farbe kaum, auch nicht im Laufe einer Stunde.

⁵⁾ K. BRODERSEN u. W. RÜDORFF, Z. Naturforschg. **9b**, 164 (1954).

⁶⁾ Dissertation H. GUTSCHE, Erlangen 1954.

Hg_2NHCl_2 und Hg_2NHBr_2 stehen hinsichtlich Lichtempfindlichkeit vor den Phenyl-Verbindungen.

In chemischer Beziehung wurde das Verhalten der Verbindungsklasse gegen Wasser und wäßrige Lösungen von Ammoniak bzw. Ammoniumsalz genauer verfolgt. Die Tab. 1 vermittelt einige Zahlenwerte. Gegenüber Wasser sind die Phenylverbindungen am beständigsten; $\text{Hg}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ wird anscheinend auch nicht von siedendem Wasser angegriffen. Das analoge Bromid, ebenso die Äthoxylverbindungen sind nur gegenüber kaltem Wasser noch relativ haltbar. Bemerkenswert ist das Verhalten der Äthylderivate. Zwar gelingt es noch, $\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ innerhalb 2 Stunden bei etwa $50-60^\circ$ darzustellen. Das entsprechende

Tabelle 1
Verhalten von Quecksilber(II)-imino-halogeniden

	Berechnete Zusammensetzung, %	H_2O		0,2 n NH_3 Molverhältnis 1:10	R · NH_3X Molverhältnis 1:3
		kalt 2 mmol/100 ml	heiß		
Hg_2NHCl_2	Hg 82,4	83,3	84,6 ^{a)}	85,6	83,3
	Cl 14,6	12,7	12,2	7,7	13,3
Hg_2NHBr_2	Hg 69,7	69,7	75,7 ^{b)}	76,7	68,3
	Br 27,7	27,9	20,8	19,3	29,1
$\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	Hg 77,9	78,2	79,2 ^{c)}	86,2	77,8
	Cl 13,8	12,5	9,5	7,2	9,9
$\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$	Hg 66,4	67,3	70,1 ^{d)}	79,1	67,1
	Br 26,5	23,0	20,3	16,2	23,6
$\text{Hg}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	Hg 71,2	—	70,6 ^{e)}	74,6	68,1
	Cl 12,4	—	12,2	7,1	14,4
$\text{Hg}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Br}_2$	Hg 61,5	61,7	63,6 ^{e)}	70,2	55,9
	Br 24,5	24,6	21,0	21,5	27,9
$\text{Hg}_2(\text{NOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	Hg 75,5	75,7	79,2 ^{f)}	86,1	—
	Cl 13,4	13,9	12,1	7,8	—
$\text{Hg}_2(\text{NOC}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$	Hg 64,7	64,9	69,7 ^{f)}	78,9	—
	Br 25,8	26,2	21,2	16,0	—

Reaktionsbedingungen: a) 4 h bei 85° ; d) 2 h bei 85° ;

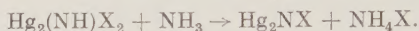
b) 5 h bei 90° ; e) 3,5 h bei 90° ;

c) 3 h bei 80° ; f) 2 h bei 90° .

Sonst stets 2 h bei Raumtemperatur mechanisch geschüttelt. — Das Verhalten gegenüber 0,2 n NH_3 bzw. RNH_3X wurde mit angegebenen Molverhältnissen in jeweils 50 ml Flüssigkeit geprüft.

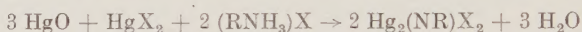
Bromid ist jedoch nur bei Raumtemperatur zu gewinnen, wobei die Reaktionszeit etwa 14 Tage beträgt. Versucht man sie durch Erwärmung abzukürzen, so entstehen schon in 1–2 Minuten farblose Substanzen, deren Hg- und Br-Gehalt gut der Formel $[\text{Hg}_3(\text{NC}_2\text{H}_5)_2]\text{OH}$, HgBr_3 entspricht.

Die Behandlung mit kaltem wäßrigem NH_3 verursachte bei allen Verbindungen Ansteigen des Hg- und Fallen des Cl-Gehalts. Dabei wurden $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$, letzteres schwieriger, in Salze der MILLONschen Base überführt.



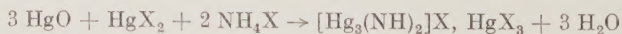
Läßt man wäßrige Lösungen von NH_4^+ einwirken, so überlagern sich zwei Effekte, nämlich Hydrolyse durch Wasser und die Bildung von $\text{Hg}(\text{NH}_2\text{R})\text{X}_2$; diese Reaktion überwiegt bei den Phenylderivaten.

Bei Herstellung der Quecksilber(II)-imino-Verbindungen gemäß

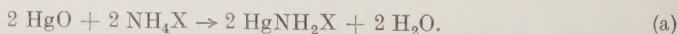


gelang es nicht, die Reaktionszeit durch Erhöhung von $[\text{HgX}_4]^{2-}$ abzukürzen, wohl aber, wenn die Konzentration des verwandten $(\text{RNH}_3)^+$ vermehrt wurde. Dies spricht dafür, daß in diesen Imino-Verbindungen nicht HgX_4^{2-} vorhanden und ferner, daß sie ebenfalls als durch Quecksilber substituierte Ammoniumsalze aufzufassen sind. Die erfolglosen Versuche, zwei Halogenatome etwa durch Sulfat auszutauschen, zeigen, daß die Halogenatome kaum gleichartig gebunden im $\text{Hg}_2(\text{NR})\text{X}_2$ vorliegen, sondern entsprechend der von BRODERSEN und RÜDORFF aufgestellten Strukturformel $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]\text{Br}$, HgBr_3 . Auch die Unmöglichkeit, etwa aus 2 HgO und NH_4HgCl_3 ein hypothetisches $\text{N}(\text{HgCl})_3$ zu gewinnen, spricht gegen die alte von WIDMAN gebrauchte $\text{HN}(\text{HgX})_2$ -Formel.

Es war noch zu klären, über welche Stufen der Gesamtumsatz



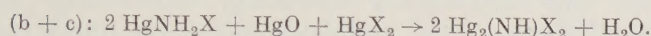
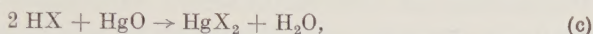
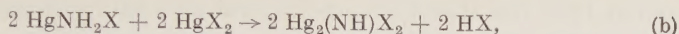
sich abspielt. Dazu wurden an sich mögliche Teilvorgänge experimentell geprüft. Folgender Primärvorgang erschien naheliegend:



Diese Umsetzung läßt sich wie schon früher⁷⁾ gefunden, zur präparativen Darstellung von HgNH_2X verwenden. Dann folgen die weiteren

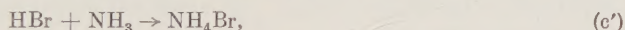
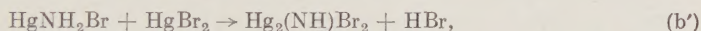
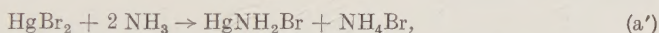
⁷⁾ Dissertation H. GUTSCHE, Erlangen 1954.

Reaktionen:



Tatsächlich erhält man nach dieser Summengleichung (b + c) mit guter Ausbeute sowohl $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Cl}_2$ als auch $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$, wenn auch erst nach längerer Reaktionszeit. Dies beruht wohl darauf, daß bei gleichzeitigem Ablauf von (a + b) rasch reagierendes HgNH_2X in statu nascendi vorliegt, beim Umsatz (b + c) jedoch von vornherein polymere HgNH_3X -Ketten, die sich nur langsam umsetzen.

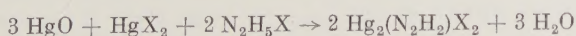
Auch die Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$ aus HgBr_2 und NH_3 nach RÜDORFF und BRODERSEN ist auf denselben Reaktionsablauf zurückzuführen:



Der Summenvorgang (b' + c') vollzieht sich tatsächlich in der Wärme im Verlauf weniger Minuten mit guter Ausbeute und unter Entstehung eines reinen Präparats. — Im Einklang mit HgNH_2X als Zwischenkörper steht auch die Tatsache, daß ein Hg(II) -imino-jodid oder — Rhodanid nicht dargestellt werden konnte. Die dazu notwendigen Zwischenverbindungen HgNH_2J und $\text{HgNH}_2(\text{NCS})$ sind bislang ebenfalls unbekannt.

An und für sich wäre als Primärprodukt der zu den Imino-Verbindungen führenden Gesamtreaktion auch $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{X})_2$ möglich; doch konnte die dann erforderliche Folgereaktion mit HgX_2 , die erst $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{X}_2$ liefern müßte, experimentell nicht verwirklicht werden, so daß $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{X})_2$ als Zwischenkörper ausscheidet.

Die Gewinnung alkyl- und alaryl-substituierter Hg(II) -iminoverbindungen legte nahe, auch Hg(II) -oximverbindungen zu erzeugen. Die statt HgO mit Hg(II) -acetat, ferner HgX_2 und $(\text{NH}_3\text{OH})\text{X}$ in abs. methanolischer Lösung bei etwa -35° vollzogene Umsetzung führte zu einem gelbgrünen Niederschlag, dem etwa die Formel $\text{Hg}_2(\text{NOH})\text{Cl}_2$ zukommt. Doch schon bei Raumtemperatur war er rasch farblos bis grau geworden. Dagegen sind $\text{Hg}_2(\text{NOC}_2\text{H}_5)\text{X}_2$ durchaus beständige Verbindungen. Weiter lieferte die Reaktion



eine zur Explosion neigende Cl-Verbindung, die wohl identisch mit der schon 1899 von HOFMANN und MARBURG⁸⁾ auf anderem Wege erhaltenen Verbindung ist. Wie BRODERSEN 1956 zeigte⁹⁾, handelt es sich beim $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}_2$ um eine $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Cl}_2$ verwandte Verbindung, da sie beide Blattstruktur besitzen. Die Untersuchung dieser durch Quecksilber substituierten Hydrazinium-Salze, die wesentlich unbeständiger als die analogen Ammoniumsalz-Derivate sind, befindet sich in Arbeit.

Versuchsteil

Das benötigte HgO wurde für jede Umsetzung frisch hergestellt. Meist wurden 90 ml einer 0,133 m HgCl_2 mit 30 ml etwa 5% NaOH kalt gefällt und das HgO durch Dekantieren sofort gründlich ausgewaschen. Die so bereitete HgO -(12 mmol) Suspension wurde unmittelbar umgesetzt. Mit der Fällungsflüssigkeit längere Zeit ohne sofortiges Auswaschen stehen gelassene HgO -Präparate führten öfters nicht zu den gewünschten Imino-Verbindungen.

Reines HgNH_2Cl oder HgNH_2Br wurde als Suspension aus $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{X})_2$ nach Anrühren mit kaltem, dann Zugabe von heißem Wasser und kurzem Erhitzen erhalten: $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{X})_2 \rightarrow \text{HgNH}_2\text{X} + \text{NH}_4\text{X}$. Es wurde gut ausgewaschen und in wäßriger Suspension weiterverarbeitet.

Äthoxylamin wurde nach TRAUBE u. Mitarb.¹⁰⁾ gewonnen. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}_3)\text{Cl}$ fällt beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung der Basis; das Bromid wurde daraus nur in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge HBr dargestellt.

Handels-Methanol wurde über CaO destilliert; der dann noch verbliebene Wasserrest mit Mg -Spänen entzogen. Äther wurde mit CaCl_2 , dann Na getrocknet und destilliert.

Zur Analyse wurden die Präparate nach dem Absaugen, wenn nicht anders vermerkt, nur mit Methanol, dann Äther gewaschen und im braunen Vakuumexsikkator über Ätznatron getrocknet.

Die quantitative Entbindung von NH_3 bzw. RNH_2 durch Destillation mit etwa 5 n NaOH wurde durch vorhergehende Zugabe von etwas Thiosulfat erleichtert. — Zur Halogenbestimmung nach VOLHARD wurde zur Entfernung des Hg die (150–200 mg) Einwage mit (1–2 g) NaOH in 50 ml H_2O zum Sieden erhitzt, dann anteilweise (2–3 g) Zn -Staub zugefügt. Nach 15 Minuten Sieden kann vom Zn -Amalgam abfiltriert, mit SO_4H_2 (1:1) angesäuert und nach VOLHARD titriert werden.

$\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Cl}_2$

a) Man fügt zu 2,6 g (12 mmol) frisch gefälltem HgO eine konz. Lösung von 1,08 g (4 mmol) HgCl_2 , etwa 0,5 g (9 mmol) NH_4Cl und bringt auf ein Gesamtvolumen von etwa 30 ml. Nun schüttelt man eine Stunde auf der Maschine; schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist meist

⁸⁾ K. A. HOFMANN u. E. C. MARBURG, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2019 (1897); Liebigs Ann. Chem. **305**, 214 (1899).

⁹⁾ K. BRODERSEN, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 5 (1956).

¹⁰⁾ W. TRAUBE, H. OHLENDORF u. H. ZANDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1487 (1920).

kein gelbes HgO mehr zu erkennen. Ausbeute: 3,2–3,4 g (82–85% d. Th.) schwach gelblichgrünes Pulver.

b) In einen Dreihalskolben läßt man 1,9 g (6 mmol) Hg(II)-acetat gelöst in etwa 80 ml abs. Methanol ziemlich rasch und unter kräftigem Rühren zur Lösung von 0,52 g (2 mmol) HgCl_2 und 0,25 g (4,6 mmol) NH_4Cl in Methanol zufließen. Es entsteht erst ein farbloser, bald gelblichgrüner Niederschlag. Ausbeute: 1,7 g (87% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Cl}_2$	Ber. Hg 82,4,	Cl 14,6,	NH 3,1
	Gef. 82,2, 82,9,	13,9, 14,7,	NH 2,7, 2,9.

Die Darstellung eines reinen Präparats gelingt in wäßriger Suspension nur bei Raumtemperatur und nicht zu hohem (10–20%) NH_4^+ -Überschuß. Beim Arbeiten in Methanol ist es von Vorteil analysenreines Hg(II)-acetat verwenden zu können, ohne wie unter a) frisch gefälltes HgO herstellen zu müssen.

$\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$

a) Nach RÜDORFF u. BRODERSEN¹¹⁾ wurden 2,16 g (6 mmol) HgBr_2 in 80 ml siedend heißem Wasser gelöst und dazu 100 ml 0,1 n NH_3 , das 0,2 g (2 mmol) NH_4Br enthielt, in bezug auf NH_4Br also 0,02 n war, gegeben. Es entstand sogleich ein deutlich gelber Niederschlag, der noch heiß abgesaugt und mit 250 ml kaltem Wasser nachgewaschen wurde. Trocknung über NaOH . Ausbeute: 1,4 g (81% d. Th.).

b) Man bringt zu 2,6 g (12 mmol) HgO eine konz. Lösung von 1,44 g (4 mmol) HgBr_2 und 0,9 g (9,2 mmol) NH_4Br ; das Gesamtvolumen betrage etwa 30 ml. Insgesamt wurde 6 Stunden geschüttelt; Aufhellung trat schon nach $2\frac{1}{2}$ Stunden ein. Ausbeute: 4,4 g (95% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$	Ber. Hg 69,7,	Br 27,7,	NH 2,5
	Gef. 69,1, 69,8,	27,4, 28,4,	2,7.

$\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$

a) 3,2 g (12 mmol) HgCl_2 werden in einem Liter kalten Wasser gelöst. Unter kräftigem Rühren werden 12 ml m/1 wäßrige $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ -Lösung zugegeben. Nach 3 Minuten Schütteln wird abzentrifugiert, mit wenig Eiswasser gewaschen, dann mit Methanol, schließlich Äther behandelt. Ausbeute: 1,2 g (58% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	Ber. Hg 77,9,	NC_2H_5 8,4,	Cl 13,7
	Gef. 77,9, 77,5,	8,7,	13,5.

b) 2,16 g (10 mmol) frisch gefälltes gelbes HgO sowie 2,7 g (10 mmol) HgCl_2 werden mit 10,5 ml m/1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ -Lösung in 90 ml Gesamtvolumen bei Raumtemperatur 4 Stunden geschüttelt. Ausbeute: 4,2 g (81% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	Ber. Hg 77,9,	Cl 13,7
	Gef. 77,6, 77,2,	13,4, 13,5.

Die Darstellungen a) und b) wurden von Herrn Dr. H. GUTSCHE durchgeführt.

c) Man erwärmt unter Rühren eine Suspension von 2,6 g HgO (12 mmol) in wenig Wasser auf 65°, gibt dann noch 1,08 g (4 mmol) HgCl_2 und 0,65 g (8 mmol) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]\text{Cl}$,

¹¹⁾ W. RÜDORFF u. K. BRODERSEN, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 145 (1952).

beides gelöst in einigen ml Wasser hinzu. Gesamtvolumen etwa 30 ml. Nach 2stündigem Rühren ist bei 65° die Reaktion beendet. Ausbeute: 3,7 g (90% d. Th.) fast farblose Substanz.

$\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	Ber. Hg	77,9,	N	2,7,	Cl	13,7
	Gef.	77,0,		2,9,		13,2.

Wird die Reaktionstemperatur auf 80° erhöht, so erhält man je nach $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}$ -Überschuß mehr oder weniger rasch — mit 50% Überschuß binnen 10 Minuten — farblose Körper der Formel

$[\text{Hg}_3(\text{NC}_2\text{H}_5)_2]\text{OH}$, HgCl_3	Ber. Hg	79,3,		Cl	10,5
	Gef.	78,9,	79,0,		10,0, 9,9.

$\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$

2,6 g HgO in etwa 20 ml Wasser aufgeschwemmt, werden mit 1,44 g (4 mmol) HgBr_2 und 1,1 g (8,8 mmol) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]\text{Br}$ gelöst in etwa 10 ml versetzt und kurze Zeit geschüttelt. Dann läßt man im Dunkeln unter gelegentlichem Umschütteln stehen, bis nach etwa 14 Tagen eine völlig farblose Suspension vorliegt. Ausbeute: 4,0 g (83% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$	Ber. Hg	66,4,	Br	26,5,	N	2,3
	Gef.	65,7,	66,5,	25,5,	26,4,	2,8.

Auch hier wird $\frac{1}{4}$ des Halogens gegen Hydroxyl ausgetauscht, wenn zwischen 65 und 85° (am besten wieder mit 50% Ammonsalz-Überschuß) gearbeitet wird. Ein Körper derselben Zusammensetzung entsteht auch bei Einwirkung von heißem Wasser auf $\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$:

$[\text{Hg}_3(\text{NC}_2\text{H}_5)_2]\text{OH}$, HgBr_3	Ber. Hg	70,0,		Br	20,9
	Gef.	70,1,	69,3,		20,3.

$\text{Hg}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$

2,6 g HgO werden mit wenig Wasser bei etwa 65° im Rundkolben verrührt. Dann läßt man eine etwa 40° warme Lösung von 1,1 g (4 mmol) HgCl_2 und 1,14 g (8,8 mmol) Aniliniumchlorid in 10–20 ml Wasser zufließen. Unter weiterem Rühren wird 60–65° und ein Volumen von etwa 80 ml gehalten. Nach $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden ist Farbänderung von tiefgelb nach hellem Gelbgrün eingetreten. Ausbeute: 4,0 g (89% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$	Ber. Hg	71,2,		Cl	12,4
	Gef.	70,5,	70,3,		12,6, 12,8.

Voluminöses, im Sonnenlicht sich rasch graugrün färbendes Pulver, das anscheinend auch bei stundenlanger Einwirkung von siedendem Wasser keine Veränderung erfährt.

$\text{Hg}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Br}_2$

2,6 g HgO werden mit 80 ml Wasser bei 80° etwa 5 Minuten durchgerührt. Dann läßt man unter weiterem kräftigem Rühren eine warme Lösung von 1,44 g (4 mmol) HgBr_2 und 1,46 g (8,4 mmol) Aniliniumbromid zufließen. Gesamtvolumen etwa 100 ml;

Umsetzungsdauer etwa 10 Minuten, wobei die Farbe von orangegelb nach zitronengelb übergeht. Ausbeute: 4,3 g (82% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$	Ber. Hg 61,5,	Br 24,5
	Gef. 60,9, 61,1,	24,4, 24,3.

Zitronengelbe, voluminöse Substanz, die bald im diffusen Tageslicht braun wird. Kaltes Wasser verändert nicht, heißes hydrolysiert in einigen Stunden.

$\text{Hg}_2(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}_2(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)\text{Br}_2$

2,6 g HgO werden mit einer Lösung von 1,08 g (4 mmol) HgCl_2 bzw. 1,44 g (4 mmol) HgBr_2 und 0,9 g Harnstoffchlorid bzw. 1,3 g des entsprechenden Bromids in etwa 60 ml Reaktionsvolumen bei Raumtemperatur etwa 1 Stunde geschüttelt. Ausbeute: 3,6 g (87% bzw. 73% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)\text{Cl}_2$	Ber. Hg 75,6,	Cl 13,4
	Gef. 75,8,	13,2.

$\text{Hg}_2(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)\text{Br}_2$	Ber. Hg 64,8,	Br 25,8
	Gef. 65,4,	25,0.

Farblose bis schwach grünliche bzw. gelbliche Pulver, die sich leicht in kalter 2 n HCl lösen.

$\text{Hg}_2(\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}_2(\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$

Zur Aufschlammung von 2,6 g HgO fügt man eine Lösung von 1,08 g HgCl_2 bzw. 1,44 g HgBr_2 und 0,9 g $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH}_2)\text{Cl}$ bzw. 1,31 g $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH}_2)\text{Br}$. Man rührt bei 60 bzw. 70° etwa 1 Stunde. Nach dem Erkalten 3,2 g (75% d. Th.) bzw. 4,3 g (87% d. Th.) Ausbeute.

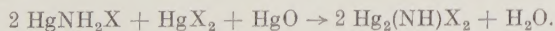
$\text{Hg}_2(\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	Ber. Hg 75,5,	Cl 13,4
	Gef. 76,0, 75,6,	13,7, 13,0.

Staubfeines, hellgelbes, gegen Luft praktisch unempfindliches Pulver, löslich in kalter 2 n HCl . Beim vorsichtigen Erhitzen hinterbleibt nach kurzem Aufflammen reines Hg_2Cl_2 bzw. Hg_2Br_2 .

$\text{Hg}_2(\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$	Ber. Hg 64,7,	Br 25,8
	Gef. 64,5, 64,2,	26,8, 27,7.

Tiefgelbes, lichtunempfindliches Bromid, verpufft beim vorsichtigen Erhitzen und hinterläßt Hg_2Br_2 .

Versuche zur Klärung des Reaktionsverlaufes

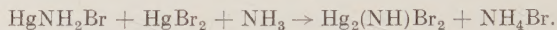


a) 1,52 g (6 mmol) frisch dargestelltes, nicht getrocknetes HgNH_2Cl wurden mit 0,81 g (3 mmol) HgCl_2 und 0,65 g (3 mmol) frisch gefälltem HgO in 25 ml Wasser bei Raumtemperatur 9 Stunden geschüttelt. Ausbeute: 2,6 g (90% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Cl}_2$	Ber. Hg 82,4,	Cl 14,6
	Gef. 81,8,	13,7.

b) 1,78 g (6 mmol) frisch dargestelltes, noch feuchtes HgNH_2Br wurden mit 1,08 g (3 mmol) HgBr_2 und 0,65 g frisch gefälltem HgO in 25 ml Wasser bei Raumtemperatur 20 Stunden geschüttelt. Aufhellung nach $2\frac{1}{2}$ Stunden. Ausbeute: 2,9 g (84% d. Th.).

$\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$	Ber. Hg	69,7,	Br	27,7
	Gef.	69,1.		



1,8 g (5 mmol) HgBr_2 wurden in etwa 40 ml heißem Wasser gelöst und darin 1,5 g (5 mmol) HgNH_2Br suspendiert. Dann ließ man unter kräftigem Rühren 50 ml 0,1 n NH_3 zufließen. Schon nach 3 Minuten kann man den hellgelben Niederschlag abtrennen. Ausbeute: 75–80% d. Th.

$\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$	Ber. Hg	69,7,	Br	27,7
	Gef	69,0, 68,9,	27,1, 27,5.	

Erlangen, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1956.

Lebenslauf

Am 2. Februar 1928 wurde ich, Günther Weiß, als Sohn des im November 1954 verstorbenen Landgerichtsdirektors Max Weiß und seiner Ehefrau Dietlinde, geb. Müller, zu Traunstein/Obb. geboren. Meine ersten Jugendjahre verbrachte ich in Landshut/Ndb. 1932 wurde mein Vater nach Nürnberg versetzt. Hier besuchte ich ab 1934 die Volksschule und trat 1938 in die Oberrealschule an der Löbleinstraße, Nürnberg, über. Durch Kriegsfolgen verzögert, legte ich hier 1947 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1948 begann ich das Studium der Chemie an der Phil. Theol. Hochschule Bamberg. Erst im Sommersemester 1949 bekam ich die Zulassung zum Studium an der Universität Erlangen, wo ich ein Jahr später einen Arbeitsplatz im Laboratorium erhielt. Im Mai 1954 legte ich in Erlangen die Diplom Chemiker Hauptprüfung ab.

Seit November 1952 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft, seit April 1955 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen tätig.

